

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/25307 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/67, 18/08, C08F 290/06, C09D 175/14

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09757

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Oktober 2000 (05.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
19948004.4 6. Oktober 1999 (06.10.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, 48282 Emsdetten (DE). WEGNER, Egon [DE/DE]; Martinstr.8, 97209 Veitshöchheim (DE). ANGERMÜLLER, Harald [DE/DE]; Griesackerstr. 36, 97078 Würzburg (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYURETHANES AND GRAFT MIXED POLYMERS BASED ON POLYURETHANE AND THEIR USE FOR PRODUCING COATING MATERIALS, ADHESIVES AND SEALING MASSES

(54) Bezeichnung: POLYURETHANE UND PFROPFMISCHPOLYMERISATE AUF POLYURETHANBASIS SOWIE IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGSSSTOFFEN, KLEBSTOFFEN UND DICHTUNGSMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a polyurethane (B), comprising lateral and/or terminal ethenylarylene groups which can be produced by reacting a polyurethane prepolymer containing free isocyanate groups with an adduct that can be obtained by reacting an ethenylarylene monoisocyanate with a polyol, polyamine and/or a compound containing hydroxyl groups and amino groups in a molar ratio of 1:1. The invention also relates to a graft mixed polymer containing a hydrophobic core, consisting of at least one monomer and a hydrophilic shell which contains a polyurethane, or consists thereof, or a hydrophobic core, containing a polyurethane or consisting of the same and a hydrophilic shell which consists of at least one monomer that can be produced using the polyurethane (B). In addition, the invention relates to a graft mixed polymer containing a hydrophobic core, consisting of at least one monomer and a hydrophilic shell which contains a polyurethane, or consists thereof, that can be produced by dispersing at least one hydrophilic olefinic unsaturated polyurethane comprising lateral, or lateral and terminal ethenylarylene groups in an aqueous medium and subsequently copolymerising at least one hydrophobic monomer by radical copolymerisation, in the presence of the polyurethane in emulsion.

(57) Zusammenfassung: Polyurethan (B) mit seitenständigen und/oder endständigen Ethenylarylengruppen, herstellbar indem man ein Polyurethanpräpolymer, das freie Isocyanatgruppen enthält, mit einem Addukt umsetzt, das erhältlich ist, indem man ein Ethenylarylenmonoisocyanat mit einem Polyol, Polyamin und/oder einer Hydroxylgruppen und Aminogruppen enthaltenden Verbindung im Molverhältnis 1:1 umsetzt; Pfropfmischpolymerisat, enthaltend einen hydrophoben Kern aus mindestens einem Monomeren und eine hydrophile Schale, die ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht, oder einen hydrophoben Kern, der ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht, und eine hydrophile Schale aus mindestens einem Monomeren, herstellbar unter Verwendung des Polyurethans (B); sowie Pfropfmischpolymerisat, enthaltend einen hydrophoben Kern aus mindestens einem Monomeren und eine hydrophile Schale, die ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht, herstellbar indem man mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Polyurethan mit seitenständigen oder seitenständigen und endständigen Ethenylarylengruppe in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man mindestens ein hydrophobes Monomer in der Gegenwart des Polyurethans in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

WO 01/25307 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Polyurethane und Pffropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyurethane und neue Pffropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Pffropfmischpolymerisaten auf Polyurethanbasis. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Polyurethane und der neuen  
10 Pffropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis zu Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue  
15 Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die aus den neuen, insbesondere wäßrigen, Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen erhältlich sind. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung dekorative und/oder schützende ein- oder mehrschichtige Lackierungen, speziell farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen.

20

Pffropfmischpolymerisate, die in Wasser löslich oder dispergierbar sind, sind aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 608 021 bekannt. Sie bestehen aus einem Kern aus einem hydrophoben olefinisch ungesättigten Polyurethan und einer Schale aus einem hydrophilen Acrylatcopolymeren, die eine Säurezahl von 30 bis  
25 120 mg KOH/g aufweist. Das hydrophobe olefinisch ungesättigte Polyurethan wird hergestellt, indem man niedermolekulare Diole oder Polyesterdiole einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g mit Diisocyanaten und 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (Dimethyl-m-isopropenyl-benzylisocyanat) umsetzt, wodurch insbesondere endständige  
30 Ethylenarylengruppen resultieren. Im Anschluß daran wird ein Gemisch aus

olefinisch ungesättigte Monomeren in der Gegenwart des hydrophoben olefinisch ungesättigten Polyurethans in Lösung polymerisiert, wonach das erhaltene Pfropfmischpolymerisat neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wodurch eine Sekundärdispersion resultiert. Diese bekannten Sekundärdispersionen werden zur Herstellung von Klarlacken verwendet. Pigmentierte Beschichtungsstoffe oder Dichtungsmassen und Klebstoffe gehen aus der EP-A-0 608 021 nicht hervor. Hier kann sich der spezielle Kern-Schale-Aufbau aus einem hydrophoben Polyurethankern und einer hydrophilen Polyacrylschale in manchen Fällen als nachteilig erweisen.

10

Aus dem deutschen Patent DE-C-197 22 862 ist ein Pfropfmischpolymerisat bekannt, das erhältlich ist, indem man in einer Dispersion eines olefinisch ungesättigten, hydrophile funktionelle Gruppen aufweisenden Polyurethans mit im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül olefinisch ungesättigte Monomere polymerisiert. Bei der Herstellung der Polyurethanhauptketten können nach DE-C-197 22 862 neben Diisocyanaten auch Polyisocyanate verwendet werden, deren Funktionalität durch die Zugabe von Monoisocyanaten abgesenkt wird. 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol wird beispielhaft als Monoisocyanat angegeben. Sofern es verwendet wird, trägt es einen gewissen Teil zum Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen des Polyurethans bei, indes sind für deren Einführung in der Hauptsache Verbindungen vorgesehen, die mit Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen und olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, wie beispielsweise Hydroxyalkyl(meth)acrylate. Aufgrund der Herstellweise des Polyurethans resultieren aus der Verwendung von 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol vor allem endständige Ethylenarylengruppen.

Dasselbe Polyurethan bzw. das hierauf basierende Pfropfmischpolymerisat gehen auch aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 45 761 hervor. Auch dort

wird 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol, das dort als Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat bezeichnet wird, verwendet.

Die bekannten Pfpfpmischpolymerisate der DE-C-197 22 862 und der DE-A-196  
5 45 761 liegen als Primärdispersionen vor und sind sehr gut für die Herstellung  
wäßriger Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, geeignet. Die  
Wasserbasislacke können mit Vorteil für das Naß-in-naß-Verfahren verwendet  
werden, bei dem der Wasserbasislack auf ein grundiertes oder ungrundiertes  
Substrat appliziert wird, wonach die resultierende Wasserbasislackschicht  
10 getrocknet, indes nicht vernetzt wird. Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht  
wird dann ein Klarlack appliziert, wonach man die Wasserbasislackschicht und  
die Klarlackschicht unter Bildung einer farb- und/oder effektgebenden  
Mehrschichtlackierung gemeinsam aushärtet.

15 Hierbei kann es allerdings bei der Verwendung von Pulverslurry-Klarlacken zu  
einer Rißbildung in der Klarlackierung beim Einbrennen und/oder zu einer  
Enthaftung der Klarlackierung, insbesondere nach der Schwitzwasserbelastung,  
kommen. Des weiteren können auch Kocher auftreten.

20 Nicht zuletzt kann sich in manchen Fällen der Gehalt der Polyurethane an  
olefinisch ungesättigten Gruppen als zu niedrig für eine vollständige Pfpfung  
erweisen, so daß ein großer Teil der aufzupfpfenden Monomere separate Homo-  
und/oder Copolymerisate neben dem Poylurethan bilden, die die  
anwendungstechnischen Eigenschaften der Pfpfpmischpolymerisate und der  
25 hiermit hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen  
beeinträchtigen können.

Die Ethenylarylengruppe stellt aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine sehr gute  
Pfpfstelle zum Aufpolymerisieren olefinisch ungesättigter Monomere dar. Indes  
30 bereitet die Einführung dieser Gruppen über 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-

methylethenyl)-benzol Probleme, da die Isocyanatgruppe wegen der sterischen Hinderung vergleichsweise reaktionsträge ist, was entweder lange Reaktionszeiten und/oder hohe Reaktionstemperaturen erfordert, was beides zu einer Schädigung der Produkte führen kann. Außerdem können mit Hilfe dieser Verbindung nicht  
5 ohne weiteres seitenständige Ethenylarylengruppen in die Polyurethane eingeführt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue hydrophile und hydrophobe olefinisch ungesättigte Polyurethane bereitzustellen, die nicht nur endständige,  
10 sondern auch seitenständige Ethenylarylengruppen aufweisen, die sich gezielt und in einfacher Weise ohne die Gefahr der Produktschädigung herstellen lassen und die hervorragende Pfpfgrundlagen für olefinisch ungesättigte Monomere darstellen.

15 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung olefinisch ungesättigter Polyurethane zu finden, das gezielt in einfacher Weise ohne die Gefahr der Produktschädigung hydrophile oder hydrophobe Polyurethane mit seitenständigen und/oder endständigen Ethenylarylengruppen liefert.

20

Noch eine weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung ist es, neue Pfpfismischpolymerisate, insbesondere in der Form von Primärdispersionen, zu finden, die sich in einfacher Weise gezielt und ohne die Gefahr der Produktschädigung herstellen lassen und insbesondere einen Kern-Schale-Aufbau  
25 mit einem hydrophoben Kern aus einpolymerisierten Monomeren und einer hydrophilen Schale aus einem hydrophilen Polyurethan aufweisen.

Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wäßrige und nicht wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auf  
30 Polyurethanbasis mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften

bereitzustellen. Insbesondere sollen neue Beschichtungsstoffe, insbesondere neue wäßrige Beschichtungsstoffe, speziell neue Wasserbasislacke, bereitgestellt werden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern sich hervorragend für die Applikation nach dem Naß-in-Naß-Verfahren eignen. Hierbei soll es auch bei der Verwendung von Pulverklarlack-Slurries nicht zu einer Reißbildung (mud cracking) in den Klarlackierungen, Enthaftung der Klarlackierungen nach Schweißwasserbelastung und zu Kochern oder Nadelstichen kommen. Dabei sollen die neuen Beschichtungsstoffe eine sehr gute Lagerstabilität, hervorragende Applikationseigenschaften, wie einen sehr guten Verlauf und eine sehr geringe Läuferneigung auch bei hohen Schichtdicken, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck sowie eine hohe Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurde das neue Polyurethan mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe gefunden, das herstellbar ist, indem man

(1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B1), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit

20

(2) mindestens einem Addukt (B2) umgesetzt, das erhältlich ist, indem man

(2.1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat mit

(2.2) mindestens einem Polyol, Polyamin und/oder mindestens einer mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindung

25

im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt.

30

Im folgenden wird das neue Polyurethan mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Polyurethan“ bezeichnet.

5 Des weiteren wurde das neue Pfropfmischpolymerisat gefunden, das

A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und

10 B) ein hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht,

oder

15 B) einen hydrophoben Kern, der mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht, und

A) eine hydrophile Schale aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a)

20

enthält und das herstellbar ist, indem man

1) mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert, wonach man

25

2) mindestens ein Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.



Im folgenden wird das neue Pfropfmischpolymerisat auf der Basis des erfindungsgemäßen Polyurethans als „erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat 1“ bezeichnet.

5 Außerdem wurde das neue Pfropfmischpolymerisat gefunden, das

- A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und
- 10 B) eine hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht,

enthält und das herstellbar ist, indem man

- 15 1) mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Polyurethan (B) mit mindestens einer seitenständigen oder mindestens einer seitenständigen und mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe in einem wäßrigen Medium dispergiert, wonach man
- 20 2) mindestens ein hydrophobes Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

Im folgenden wird das neue Pfropfmischpolymerisat als „erfindungsgemäßes  
25 Pfropfmischpolymerisat 2“ bezeichnet.

Des weiteren wurden die neuen Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe, vor allem Lacke, insbesondere wäßrige Lacke, speziell Wasserbasislacke, gefunden, die mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan  
30 (B), mindestens ein erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat 1 und/oder

mindestens ein erfindungsgemäßes Ppropfmischpolymerisat 2 enthalten und im folgenden als erfindungsgemäße Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe bezeichnet werden.

- 5 Nicht zuletzt wurden neue Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe hergestellt werden und im folgenden als erfindungsgemäße Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen bezeichnet werden.

10

Darüber hinaus wurden neue Substrate gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Klebschicht, Dichtung und/oder Beschichtung enthalten und im folgenden als erfindungsgemäße Substrate bezeichnet werden.

- 15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die komplexe Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyurethane (B), der erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und/oder der erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß
- 20 die erfindungsgemäßen Polyurethane (B), die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 in einfacher Weise gezielt hergestellt werden können, ohne daß es hierbei zu einer Schädigung der erfindungsgemäßen Produkte kommt. Des weiteren überraschte die außerordentlich breite Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen
- 25 Polyurethan (B) und der erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und 2. Völlig unvorhersehbar war, daß insbesondere die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und 2 mit einem hydrophoben Kern (A) und einer hydrophilen Schale (B) Wasserbasislacke liefern, die mit Pulverklarlack-Slurries nach dem Naß-in-naß-Verfahren zu hervorragenden farb- und/oder
- 30 effektgebenden Mehrschichtlackierungen verarbeitet werden können, oder daß es

zu einer Rißbildung (mud cracking) in den Klarlackierungen, Enthftung der Klarlackierungen nach Schwitzwasserbelastung und zu Kochern oder Nadelstichen kommt.

- 5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben.

Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft  
10 hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d. h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen.

- 15 Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Hydrophilie«, »Hydrophobie«, Seiten 294 und 295, mit verwiesen.

Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) enthält mindestens eine seitenständige  
20 und/oder mindestens eine endständige Ethenylarylengruppe. Mit anderen Worten: das erfindungsgemäße Polyurethan (B) enthält mindestens eine seitenständige, mindestens eine endständige oder mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige Ethenylarylengruppe. Hierbei bieten die erfindungsgemäßen Polyurethan (B), die mindestens eine seitenständige Ethenylarylengruppe  
25 enthalten, besondere Vorteile und sind deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) ist im vorstehend genannten Sinne hydrophil oder hydrophob. Hinsichtlich ihrer Verwendung zur Herstellung der  
30 erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 1 bieten die hydrophilen

erfindungsgemäßen Polyurethane (B) Vorteile und werden deshalb bevorzugt verwendet.

- Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) ist erhältlich, indem man in einem ersten  
5 Verfahrensschritt ein Polyurethanpräpolymer (B1), daß mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, herstellt.

Das Polyurethanpräpolymer (B1) ist linear, verzweigt oder kammartig, insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare  
10 Polyurethanpräpolymer (B1) vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere (B1) enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mehr als zwei freie Isocyanatgruppen, wobei endständige freie Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

15

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymere (B1) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben, durch Umsetzung eines  
20 Polyols, insbesondere eines Diols, mit mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere einem Diisocyanat, wobei die Isocyanatkomponente im molaren Überschuß angewandt wird.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1)  
25 Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneter Mengen Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethanpräpolymere (B1) bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an  
30 Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird; Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat.

Für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) werden des weiteren

5

- gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole zur Einführung von Verzweigungen, sowie gegebenenfalls
- 10 - Verbindungen, durch welche hydrophile funktionelle Gruppen eingeführt werden,
- Polyamine und
- 15 - Aminolakohole

verwendet.

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte

20 Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- 25 - gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

30

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

- 5 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

10

- Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure  
15 oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

- Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte  
20 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydro-  
25 phthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

- Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch  
30 als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

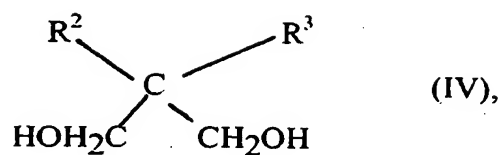
- Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen.
- 5 Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

- Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-
- 10 Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

- Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole.
- 15 Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.
- 20 Geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol oder die
- 25 stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel IV oder V:

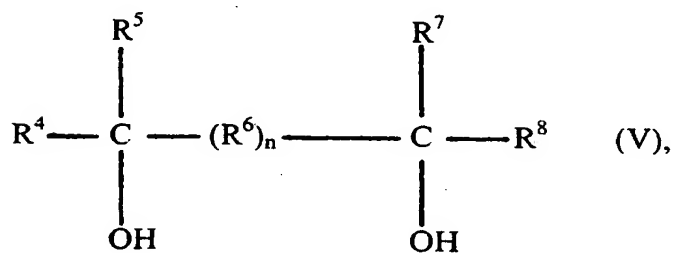




5

in der  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^2$  und/oder  $\text{R}^3$  nicht Methyl sein darf;

10



15

in der  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$  und  $R^8$  jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und  $R^6$  einen Alkandiyrest mit 1 bis 6 C-Atomen,  
5 einen Arylenrest oder einen ungesättigten Alkendiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole IV der allgemeinen Formel IV sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder  $R^2$  oder  $R^3$  oder  $R^2$  und  $R^3$  nicht gleich Methyl ist,  
10 wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Di-propylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

15

Als Diole V der allgemeinen Formel V können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

20

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der  
25 Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

- 5 Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.
- 10 Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

15

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entzündigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel  $-(\text{CO}-(\text{CHR}^9)_m-\text{CH}_2\text{O})-$  aus. Hierbei ist der

- 20 Index  $m$  bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent  $\text{R}^9$  = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

25

- Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem  $m$  den Wert 4 hat und alle  $\text{R}^9$ -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan
- 30 gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie

Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

5

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel  $H-(O-(CHR^{10})_O)_pOH$ , wobei der Substituent  $R^{10}$  = Wasserstoff oder  
10 ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index  $o = 2$  bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index  $p = 2$  bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

15

Durch die Polyetherdiole werden können nichtionische hydrophile funktionelle Gruppen (b3) in die Hauptkette(n) der Polyurethanpräpolymeren (B1) eingeführt werden.

20 Hydrophile Polyurethanpräpolymere (B1) enthalten entweder

(b1) hydrophile funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Ammoniumgruppen,

25

oder

(b2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere  
30 Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

und/oder

- 5 (b3) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (b1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phosgingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (b1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (b2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (b2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (b1) sind anorganische und organische Säuren wie

Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (b2) sind tertäre Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin oder Triethanolamin. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentielle) kationischen Gruppen (b1) in die Polyurethanpräpolymere (B1) erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (b1) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylolethyl- oder -propylamin.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) anionischen Gruppen (b2) in die Polyurethanpräpolymere (B1) erfolgt über den Einbau von

Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

- 5 Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am ###-ständigem Kohlenstoffatom  
10 eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und  
15 Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die ###,###-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel  $R^{11} \cdot C(CH_2OH)_2COOH$ , wobei  $R^{11}$  für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-  
20 Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise ###,###-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-  
diphenylethersulfonsäure.

25

Hydrophile funktionelle nichtionische Poly(oxyalkylen)gruppen (b3) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können neben den vorstehend beschriebenen Polyetherdiolen beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel  
30  $R^{12}O-(CH_2-CHR^{13}-O)_r H$  in der  $R^{12}$  für einen Alkylrest mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen,  $R^{13}$  für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index  $r$  für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

5

Die Auswahl der hydrophilen funktionellen Gruppen (b1) oder (b2) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen, wie etwa Salzbildung oder Vernetzung mit den funktionellen Gruppen, die gegebenenfalls in den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Polyurethans (B), des erfindungsgemäßen

10 Pfpfpmischpolymerisate 1, des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse oder des erfindungsgemäßen Klebstoffs vorliegen, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

15 Von diesen hydrophilen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (b1) und (b2) und den hydrophilen funktionellen nichtionischen Gruppen (b3) sind die (potentiell) anionischen Gruppen (b2) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

20 Zur Herstellung der hydrophilen und der hydrophoben Polyurethanpräpolymeren (B1) können Polyamine und Aminoalkohole verwendet werden, die eine Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanpräpolymeren (B1) bewirken. Wesentlich ist hierbei, daß die Polyamine und Aminoalkohole in einer Menge angewandt werden, daß noch freie Isocyanatgruppen im Molekül verbleiben.

25

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige

30 Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter



aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

10

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

20

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin oder Diethanolamin.

25

Darüber hinaus können für die Herstellung der hydrophilen und hydrophoben Polyurethanpräpolymeren (B1) übliche und bekannte Verbindungen verwendet werden, durch die olefinisch ungesättigte Gruppen eingeführt werden. Bekanntermaßen enthalten solche Verbindungen mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, und mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind aus den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 bekannt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) wird in einem zweiten Verfahrensschritt mindestens ein Addukt (B2) hergestellt.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Addukt (B2) ist erhältlich, indem man  
5 mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat mit mindestens einem Polyol, Polyamin und/oder mindestens einer mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindung im Molverhältnis 1 : 1 umsetzt.

10 Erfindungsgemäß bevorzugte Ethenylarylenmonoisocyanate sind solche der allgemeinen Formel I



15 worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylenrest;

R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine  
20 substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

X = zweibindiger organischer Rest.

25

Beispiele geeigneter Arylenreste A sind 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- oder 2,7-Naphthylen, 1,2'-, 1,3'-, 1,4'-, 2,2'-, 2,3'-, 2,4'- oder 2,5'-Biphenylylen oder 1,4-Phenanthrenylen.

Von diesen sind die Phenylen, Naphthylen und Biphenylylenreste A von Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß bevorzugt verwendet. Besondere Vorteile bieten die Phenylenreste A, insbesondere der 1,3-Phenylene A, der demgemäß erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet wird.

5

Beispiele geeigneter Alkylreste R sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosanyl.

10

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste R sind Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl, Bicyclo[3.2.1]octyl oder Tricyclodecyl.

15 Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste R sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste R sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

20

Beispiele geeigneter Arylreste R sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste R sind Benzyl-, Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

25

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste R sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste R sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

30

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste R sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

- 5 Von diesen Resten R sind Wasserstoffatome und Alkylgruppen R, insbesondere Methylgruppen, von Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß bevorzugt verwendet. Von besonderem Vorteil hinsichtlich der Pfropfaktivität der Ethenylgruppe sind Wasserstoffatome, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

10

Die vorstehend beschriebenen Reste A und R, sofern es sich nicht um Wasserstoffatome, Halogenatome oder Nitrilgruppen handelt, können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

15

- Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- und
- 20 Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder
- 25 Cyclohexylthio; und/ tertiäre Aminogruppen, insbesondere N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino. Die Auswahl geeigneter Substituenten ist so zu treffen, daß keine unerwünschte Wechselwirkung wie etwa eine Salzbildung oder eine Vernetzung
- 30 mit den gegebenenfalls im erfindungsgemäßen Polyurethan (B) vorhandenen oder

in den erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisaten 1 und 2 vorhandenen hydrophilen Gruppen eintreten kann. Der Fachmann kann daher geeignete Substituenten in einfacher Weise auswählen.

- 5 Erfindungsgemäß sind unsubstituierte Reste A und R von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable X für einen zweibindigen organischen Rest, der sich von den folgenden Verbindungen ableitet:

10

- (i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

15

- (ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie

- (iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

20

Beispiele geeigneter Heteroatome sind Sauerstoff-, Stickstoff-, Bor-, Silizium-,  
25 Schwefel- oder Phosphoratome.

Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend genannten Substituenten, für deren Auswahl das vorstehend Gesagte zu beachten ist.

30 Beispiele geeigneter Aromaten sind Benzol und Naphthalin.

Beispiele geeigneter Heteroaromaten sind Thiophen, Pyridin oder Triazin.

Beispiele geeigneter Alkane sind verzweigte mit oder unverzweigte Alkane mit 1  
5 bis 10, insbesondere 3 bis 6 C-Atomen im Molekül wie Methan Ethan, Propan,  
Butan, Isobutan, Pentan, Neopentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan,  
oder Decan.

Beispiele geeigneter Alkene sind Ethylen und Propylen.

10

Beispiele geeigneter Cycloalkane sind Cyclopentan und Cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkene sind Cyclopenten und Cyclohexen.

15 Beispiele geeigneter Alkylcycloalkane sind Methylcyclopentan und  
Methylcyclohexan.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkene sind Methylcyclopenten und  
Methylcyclohexen.

20

Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkane sind Allyl- und Vinylcyclopentan und  
Allyl- und Vinylcyclohexan.

Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkene sind Vinylcyclopenten und  
25 Vinylcyclohexen.

Beispiele geeigneter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-,  
Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder  
Alkenylcycloalkenylsubstituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl,  
30 sec.-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Allyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, 4-

Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexenyl, 3-Allylcyclohexenyl oder 4-Vinylcyclohexenyl.

Vorzugsweise leiten sich die Reste X von organischen Verbindungen ab, die als  
5 solche unsubstituiert sind oder deren Substituenten unsubstituiert sind.

Besonders bevorzugt sind die Reste X Alkandiylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, insbesondere der Alkandiylrest  $-C(CH_3)_2-$  ist.

10 Von den Ethenylarylenmonoisocyanaten I weist 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol hinsichtlich der Umsetzung zu dem gewünschten Addukt (B2) und hinsichtlich der Pfropfaktivität der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) ganz besondere Vorteil auf und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

15

1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol ist eine bekannte Verbindung und ist unter der Marke TMI® von der Firma CYTEC erhältlich.

Beispiele geeigneter Polyole, Polyamine sowie Verbindungen, die mindestens  
20 eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthalten, sind die vorstehend bei der Beschreibung des Polyurethanpräpolymeren (B1) beschriebenen Verbindungen.

Von diesen Verbindungen bieten Ethanolamin und Diethanolamin ganz besondere  
25 Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Hierbei resultiert bei der Verwendung von Ethanolamin ein Addukt (B2), das eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und eine Urethangruppe oder eine Harnstoffgruppe enthält. Bei der Verwendung von Diethanolamin resultiert ein Addukt (B2), das zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen und  
30 eine Urethangruppe oder eine Harnstoffgruppe enthält. Dieses difunktionelle

Addukt (B2) ist hervorragend für die Herstellung seitenständiger Ethenylarylengruppen geeignet. Gleichzeitig kann dadurch ein Molekulargewichtsaufbau der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) erzielt werden.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Addukte (B2) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte in einem inerten organischen Medium, vorzugsweise in polaren organischen Lösemitteln wie Ketonen, insbesondere Methylethylketon, oder Amiden, insbesondere N-Methylpyrrolidon, die keine funktionellen Gruppen aufweisen, die mit Isocyanatgruppen reagieren. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis keine freien Isocyanatgruppen im Reaktionsgemisch mehr nachweisbar sind.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) aus den vorstehend beschriebenen Polyurethanpräpolymeren (B1) und den Addukten (B2) weist gleichfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in Masse oder in einem inerten organischen Medium, vorzugsweise in einem inerten organischen Medium, wobei die vorstehend beschriebenen polaren organischen Lösemittel bevorzugt angewandt werden. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis keine freien Isocyanatgruppen im Reaktionsgemisch mehr nachweisbar sind.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) an Ethenylarylengruppen kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 0,01 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 25, besonders bevorzugt 0,2 bis 20, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 15 und insbesondere 0,3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Polyurethan (B).

Besonders vorteilhafte hydrophile oder hydrophobe erfindungsgemäße Polyurethane (B) enthalten hierbei im statistischen Mittel

30



- mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei seitenständige,
- 5 - mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei endständige oder
- mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige, vorzugsweise mindestens eine seitenständige und mindestens zwei
- 10 endständige, bevorzugt mindestens zwei seitenständige und mindestens eine endständige

Ethenylarylengruppen der allgemeinen Formel II pro Molekül:



In der allgemeinen Formel II haben die Variablen R und A die vorstehend im Detail angegebene Bedeutung.

- 20 Die Ethenylarylengruppen der allgemeinen Formel II sind erfindungsgemäß über einen verknüpfenden Rest III mit der Polyurethanhauptkette verbunden. Bei dem verknüpfenden Rest III handelt es sich um einen zweibindigen oder dreibindigen Rest.

- 25 Beispiele gut geeigneter verknüpfender Reste III sind solche der allgemeinen Formel IIIa bis IIIc:





Hierin hat die Variable X die vorstehend bei der allgemeinen Formel I im Detail  
5 angegebene Bedeutung. Hierbei dient der verknüpfende Rest IIIc besonders  
bevorzugt der Verknüpfung der seitenständigen Ethenylarylengruppen I mit der  
Polymerhauptkette, wobei das tertiäre Stickstoffatom Bestandteil der  
Polymerhauptkette ist.

- 10 Die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) können als solche für die Herstellung  
von Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken, Klebstoffen und  
Dichtungsmassen verwendet werden.

Handelt es sich um hydrophile erfindungsgemäße Polyurethane (B) ist es  
15 erfindungsgemäß von Vorteil, sie in der Form einer Dispersionen in einem  
wäßrigem Medium zu verwenden. Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen  
Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen,  
organischen Lösemittel, Neutralisationsmittel, Vernetzungsmittel und/oder  
lackübliche Additive und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige  
20 organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe  
enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff  
„untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen  
Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wäßrigen Medium kann  
es sich aber auch um reines Wasser handeln.

25

Zum Zweck der Dispergierung werden die hydrophilen erfindungsgemäßen  
Polyurethane (B), die die vorstehend beschriebenen (potentiell) ionischen  
hydrophilen funktionellen Gruppen (b1) oder (b2) enthalten, mit mindestens  
einem der vorstehend beschriebenen Neutralisationsmittel neutralisiert und  
30 hiernach dispergiert. Bei den hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethanen (B),

die nur die nichtionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (b3) enthalten, erübrigt sich die Anwendung von Neutralisationsmitteln.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen (B) sind ebenfalls  
5 hervorragend für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen geeignet. Insbesondere sind sie für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 1 oder 2 geeignet.

Die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 1 enthalten einen hydrophoben  
10 Kern (A) aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und eine hydrophilen Schale (B), die mindestens ein hydrophiles erfindungsgemäßes Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht. Diese Variante der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 1 wird hergestellt, indem man mindestens ein hydrophiles erfindungsgemäßes Polyurethan (B) in einem  
15 wäßrigen Medium dispergiert, wonach man mindestens ein hydrophobes olefinisch ungesättigtes Monomer (a) in seiner Gegenwart in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

Die zweite Variante der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 1 enthält  
20 einen hydrophoben Kern (B), der mindestens ein hydrophobes erfindungsgemäßes Polyurethan (B) enthält, und eine hydrophile Schale (A), die mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Monomer (a) einpolymerisierten enthält. Diese zweite Variante wird hergestellt, indem man mindestens ein hydrophobes erfindungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert.  
25 Vorteilhafterweise wird dies in einem starken Scherfeld durchgeführt. Methodisch gesehen weist dieses Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern kann beispielsweise nach den in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 401 565 beschriebenen Dispergierverfahren erfolgen. Hiernach wird mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Monomer (a) in der Gegenwart der

dispergierten hydrophoben erfindungsgemäßen Polyurethane (B) (co)polymerisiert.

Wie die erste Variante der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 1  
5 enthalten die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 2 einen hydrophoben Kern (A) aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und einer hydrophilen Schale (B), die mindestens ein hydrophiles erfindungsgemäßes Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht. Die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate 2 werden ebenfalls hergestellt,  
10 indem man mindestens ein hydrophiles erfindungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert, wonach man mindestens ein hydrophobes olefinisch ungesättigtes Monomer (a) in seiner Gegenwart in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert. Wesentlich für das erfindungsgemäße Pffropfmischpolymerisat 2 ist, daß das hydrophile erfindungsgemäße Polyurethan (B), woraus es hergestellt  
15 wird, obligatorisch mindestens eine seitenständige oder mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige Ethenylarylengruppe enthält.

Außerdem können im Unterschied zu den erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisaten 1 für die Herstellung der erfindungsgemäßen  
20 Pffropfmischpolymerisate 2 nicht nur die vorstehend in Detail beschriebenen hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethane (B) verwendet werden, sondern auch Polyurethane (B'), die durch die Reaktion hydrophiler Oligomere oder Polymere mit den vorstehend im Detail beschriebenen Ethenylarylenmonoisocyanaten I resultieren.

25

Geeignete hydrophile Oligomere oder Polymere enthalten mindestens zwei Hydroxylgruppen oder mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe, insbesondere aber  
mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige Hydroxylgruppe.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende  
5 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die hydrophilen Oligomere oder Polymere können beliebigen Oligomer- oder  
10 Polymerklassen entstammen und statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze darstellen. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg  
15 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

20 Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether,  
25 Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

Besonders bevorzugt werden hydroxylgruppenhaltige Polyester oder Polyurethane als hydrophile Oligomere und Polymere verwendet.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Polyurethane sind üblich und bekannt. Für ihre Herstellung werden die vorstehend bei der Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren (B1) beschriebenen Ausgangsprodukte verwendet, nur daß ein molarer Überschuß an

5 Polyolkomponenten über die Polyisocyanate angewandt wird, so daß anstelle von Isocyanatendgruppen Hydroxylendgruppen resultieren.

Desgleichen sind Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Polyester üblich und bekannt. Für ihre Herstellung werden die vorstehend bei der Herstellung der

10 Polyesterpolyole beschriebenen Ausgangsprodukte verwendet. Weitere Beispiele geeigneter Polyester sind aus der Patentschrift EP-A-0 608 021 bekannt.

Die Umsetzung der hydrophilen Oligomeren und Polymeren mit den Ethenylarylenmonoisocyanaten I weist ebenfalls keine methodischen

15 Besonderheiten auf, sondern erfolgt unter den Bedingungen, wie sie üblicherweise bei der Umsetzung hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen mit Isocyanaten angewandt werden.

Beispiele hydrophiler und hydrophober Monomere (a), die für die Herstellung der

20 erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate 1 oder 2 geeignet sind, sind:

**Monomere (a1):**

Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol

25 ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -

30 ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-

methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -  
monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder  
Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und  
diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie  
5 Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder  
Pentaerythritmono-, -di- oder -triallether. Diese höherfunktionellen  
Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen  
verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter  
untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu  
10 verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze  
führen. So kann der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether 2 bis 10 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes  
eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6) betragen.

15 **Monomere (a2):**

(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im  
Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-  
Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat;  
cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-,  
20 Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-  
Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -  
oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und  
Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von  
vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte  
25 hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten  
Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie  
Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-,  
Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-  
inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat;  
30 Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -

tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

5

**Monomere (a3):**

Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Monomere (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

**Monomere (a4):**

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester



können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom  
5 verzweigt sind, eingesetzt.

#### Monomere (a5):

Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18  
10 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser  
15 Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

#### Monomere (a6):

20 Im wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;

25

- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

30

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 5 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- 10 - Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie
- 15 Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der
- 20 Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im
- 25 Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen
- 30 Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile

10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

5

Aus diesen vorstehend beispielhaft beschriebenen geeigneten Monomeren (a) kann der Fachmann die für den jeweiligen Verwendungszweck besonders gut geeigneten hydrophilen oder hydrophoben Monomeren (a) anhand ihrer bekannten physikalisch chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten leicht  
10 auswählen. Gegebenenfalls kann er zu diesem Zwecke einige wenige orientierende Vorversuche durchführen. Insbesondere wird er hierbei darauf achten, daß die Monomeren (a) keine funktionellen Gruppen, insbesondere (potentiell) ionische funktionelle Gruppen, enthalten, die mit den (potentiell) ionischen funktionellen Gruppen in den hydrophilen erfindungsgemäßen  
15 Polyurethanen (B) unerwünschte Wechselwirkungen eingehen.

Erfindungsgemäß resultieren besondere Vorteile, wenn die Monomeren (a) so ausgewählt werden, daß das Eigenschaftsprofil der aufgepfropften (Co)Polymerisate im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen hydrophilen  
20 oder hydrophoben (Meth)Acrylatmonomeren (a) bestimmt wird, wobei die anderen Monomeren (a) dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit variieren.

Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn Gemische der  
25 Monomeren (a1), (a2) und (a6) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate 1 oder 2 keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen  
30 Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines

Polymerisationsinitiators, so wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben wird.

- 5 Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-  
10 hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

15

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

- Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis  
20 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung  
25 der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer

Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zugeführt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, die Primärdispersionen als solche für die Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen zu verwenden.

5

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Klebstoffe können außer den erfindungsgemäßen Polyurethanen (B) und den erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisaten 1 oder 2 weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Klebstoffen in Betracht kommen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dichtungsmassen können ebenfalls außer den erfindungsgemäßen Polyurethanen (B) und den erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisaten 1 oder 2 weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind ebenfalls die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Dichtungsmassen in Betracht kommen.

Die Primärdispersionen der erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisate 1 oder 2 sind vor allem für die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere der erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke, geeignet. Beispiele für erfindungsgemäße wäßrige Lacke sind Füller, Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke. Ganz besondere Vorteile entfalten die erfindungsgemäßen Primärdispersionen, wenn sie zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke verwendet werden.

In den erfindungsgemäßen Wasserbasislacken sind die Polyurethane (B) und/oder die erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisate 1 und/oder 2, insbesondere aber die erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisate 1 und/oder 2, vorteilhafterweise

in einer Menge von 1,0 bis 50, bevorzugt 2,0 bis 40, besonders bevorzugt 3,0 bis 30, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 25 und insbesondere 5,0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, enthalten.

5

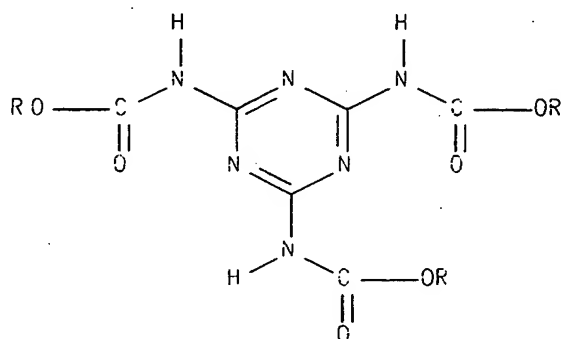
Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, speziell des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, ist mindestens ein Vernetzungsmittel.

- 10 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur
- 15 Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.
- 20 Derartige Vernetzungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

- Beispiele für geeignete Polyepoxide sind insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide,
- 25 beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321

(Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol® EX-512 (Polyglycerol-polyglycidylether) und Denacol® EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Die geeigneten Tris(alkoxycarbonylamino)triazine wiesen die folgende Formel auf:



Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Ein Beispiel eines geeigneten Polyanhydrids ist Polysuccinsäureanhydrid.

Beispiele geeigneter beta-Hydroxyalkylamide sind N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind die blockierten Polyisocyanate.

5 Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel:

- 10 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;
- 15 iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 20 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, 25 Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;



- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 5 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 10 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- 15 x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbaminsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- 20 xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 25 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder
- 30 Allylmethacrylohydroxamat; oder

xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und  
5 Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und  
Succinimid.

Beispiele geeigneter zu blockierender organischer Polyisocyanate sind  
insbesondere die sogenannten Lackpolyisocyanate mit aliphatisch,  
10 cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen  
Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5  
Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000,  
vorzugsweise 100 bis 5000. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und  
bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

15

Weitere Beispiele für geeignete zu blockierende Polyisocyanate sind in  
"Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken,  
Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.  
20 Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen  
Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß  
an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos  
sind.

25 Weitere Beispiele geeigneter zu blockierender Polyisocyanate sind Isocyanurat-,  
Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder  
Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende  
Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der  
Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin,  
30 erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische

Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylen-diisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der  
5 Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan; oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatopropyl-1-yl)cyclohexan oder  
10 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobutyl-1-yl)cyclohexan, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

15 Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylen-diisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

20

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze, als Vernetzungsmittel verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend  
25 wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff.,  
30 verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze

in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated  
5 Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Vorzugsweise sind die Aminoplastharze in den erfindungsgemäßen  
10 Wasserbasislacken als die überwiegenden oder alleinigen Vernetzungsmittel enthalten. Die sonstigen vorstehend genannten Vernetzungsmittel können als zusätzliche Vernetzungsmittel für die weitere vorteilhafte Variierung des Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke und der hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Basislackierungen und erfindungsgemäßen  
15 Farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen mit verwendet werden, wobei ihr Anteil an den Vernetzungsmitteln <50 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise werden die Vernetzungsmittel in den erfindungsgemäßen Wasserbasislacken in einer Menge von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders  
20 bevorzugt 0,5 bis 10 und insbesondere 1,0 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, angewandt.

Noch ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen  
25 Wasserbasislacks ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfindungsgemäße Wasserbasislack gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird  
5 auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid,  
10 Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis  
15 »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Der Anteil der Pigmente an dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der  
20 Pigmente, dem gewünschten Farbton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente in dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack in einer Menge von 0,5 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen  
25 Wasserbasislacks, enthalten. Dabei kann auch das Pigment/Bindemittel Verhältnis, d. h. das Verhältnis der Pigmente zu den erfindungsgemäßen Polyurethanen (B) und/oder zu den erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisaten 1 und/oder 2 sowie sonstigen gegebenenfalls vorhandenen Bindemitteln, außerordentlich breit variieren. Vorzugsweise liegt  
30 dieses Verhältnis bei 6,0 : 1,0 bis 1,0 : 50, bevorzugt 5 : 1,0 bis 1,0 : 50, besonders

bevorzugt 4,5 : 1,0 bis 1,0 : 40, ganz besonders bevorzugt 4 : 1,0 bis 1,0 : 30 und insbesondere 3,5 : 1,0 bis 1,0 : 25.

5 Diese Pigmente können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die erfindungsgemäßen Polyurethanen (B) und/oder die erfindungsgemäßen Pfröpmischpolymerisaten 1 und/oder 2 in Betracht kommen.

10 Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack übliche und bekannte Additive in wirksamen Mengen enthalten.

Beispiele geeigneter Additive sind

15 - organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg  
20 Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen;

- übliche und bekannte oligomere und polymere Bindemittel wie thermisch  
härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig  
und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder  
25 Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der Patentschrift DE-A-197 36 535 beschriebenen, Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE-A-40 09 858 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-  
Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester,  
30 Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den Patentschriften

EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 730 613 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, oder Polyhamstoffe;

5 - übliche und bekannte thermisch härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hypervverzweigte Verbindungen oder Dendrimere;

10 - niedrig siedende und/oder hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“);

- UV-Absorber;

15 - Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;

- Radikalfänger;

20 - thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;

25 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat oder mit Aminen blockierte organische Sulfonsäuren;

- Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan;

- Slipadditive;

- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 5 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- 10 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- 15 - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 20 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- 25 - rheologiesteuernde Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate,
- 30 vorzugsweise Smektite, insbesondere Montmorillonite und Hectorite, wie



Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und  
Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des  
Montmorillonit-Typs oder anorganische Schichtsilikate wie  
Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und  
5 Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des  
Montmorillonit-Typs (ergänzend wird auf das Buch von Johan Bieleman  
»Lackadditive«, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 17 bis  
30, verwiesen); Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit  
ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol,  
10 Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon,  
Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder  
Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder  
hydrophob modifizierte Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel  
auf Polyurethanbasis, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben,  
15 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Verdickungsmittel«,  
Seiten 599 bis 600, und in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan  
Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 51 bis 59 und  
65, beschrieben werden; und/oder

20 - Flammenschutzmittel.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch  
»Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998,  
beschrieben.

25

Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke weisen bei Spritzviskosität  
vorzugsweise einen Festkörpergehalt von 5,0 bis 60, bevorzugt 5,0 bis 50,  
besonders bevorzugt 10 bis 45 ganz besonders bevorzugt 13 bis 40 und  
insbesondere 13 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des  
30 jeweiligen erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, auf.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten  
5 Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Wasserbasislacke geeigneten Verfahren.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere Mehrschichtlackierungen, auf  
10 grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. die erfindungsgemäßen Formteile,  
15 Folien und Fasern, Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist die erfindungsgemäße Lackierung auch für Anwendungen außerhalb der Kfz-Lackierung, insbesondere  
20 Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen  
25 Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet  
30 werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL)

hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung können auch grundierte oder  
5 nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch  
10 Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen  
15 können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher  
20 Weise hergestellt werden.

Eine erste bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 25 (I) Herstellen einer Basislacksschicht durch Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislacksschicht,

(III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und

5 (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

Diese Variante bietet insbesondere bei der Lackierung von Kunststoffen besondere Vorteile und wird deshalb hier besonders bevorzugt angewandt.

10

Eine zweite bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

15 (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

(II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,

20 (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks auf die Füllerschicht,

(IV) Trocknen der Basislackschicht,

25 (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und

(VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

30

Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 5 (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Trocknung der Füllerlackschicht,
- 10 (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks auf die Füllerlackschicht,
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- 15 (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Füllerlackschicht, der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch der Füller, die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (erweitertes Naß-in-naß-Verfahren).

20

Die beiden letztgenannten Varianten bieten insbesondere bei der Lackierung von Automobilkarosserien besondere Vorteile und werden deshalb hier ganz besonders bevorzugt angewandt.

- 25 Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks und des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß nämlich sämtliche üblichen und bekannten Klarlacke im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahren mit der erfindungsgemäßen Wasserbasislackschicht kombiniert werden können.

Beispiele geeigneter bekannter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142,  
5 EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In  
10 einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142).

15

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung  
getrennt gelagert werden.

20

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

25 Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542, der internationalen Patentanmeldung WO  
30 96/32452 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-

196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem  
5 wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

10 Pulverslurry-Klarlacke bieten für die erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

Darüber hinaus können die Klarlackierungen noch zusätzlich mit mindestens einer  
15 weiteren Klarlackierung, beispielsweise einer organisch modifizierten Keramiksicht, beschichtet sein, wodurch die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung signifikant verbessert werden kann.

Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einen  
20 unterschiedlichen Aufbau aufweisen.

In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung liegen

25 (1) die farb- und/oder effektgebende Basislackierung und

(2) eine Klarlackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander. Diese bevorzugte Variante wird  
30 insbesondere bei der Kunststofflackierung angewandt.

In der zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung liegen

- 5 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht,
- (2) die farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (3) eine Klarlackierung

10

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen,  
15 Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

20

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70  
25 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Wasserbasislacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Wasserbasislack nur sehr kurz in der oder kurz vor der  
30 Spritzdüse erhitzt wird.



Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Wasserbasislack selbst, betrieben wird.

Im allgemeinen werden die Füllerlackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 10 bis 120, besonders bevorzugt 10 bis 100 und insbesondere 10 bis 90  $\mu\text{m}$ , im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25  $\mu\text{m}$ , und im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60  $\mu\text{m}$ .

Die Füllerlackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht werden thermisch gehärtet.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 155 °C nicht zu überschreiten.

Im Falle der Klarlackierungen kann die Härtung je nach verwendetem Klarlack auch mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) erfolgen. Als aktinische Strahlung kommt elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarotlicht (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung und/oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit der Füllerschichten, Rißbildung (mudcracking) in den Basislackierungen oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen auf.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of

the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie sind witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigen ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

- 5 Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen selbst dann keine Rißbildung oder Kocher mehr resultieren, wenn die Wasserbasislackschichten mit Pulverslurry-Klarlacken überschichtet und hiernach gemeinsam mit diesen eingebrannt werden.
- 10 Hierdurch ist es möglich, die besonderen Vorteile von Wasserbasislacken mit den besonderen Vorteilen von Pulverslurry-Klarlacken zu kombinieren. Darüber hinaus erweisen sich gerade diese erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen als besonders haftfest auch in ihrer Verwendung als Reparaturlackierungen.
- 15 Demzufolge weisen auch die hiermit beschichteten Substrate besondere Vorteile wie eine längere Gebrauchsdauer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verwertbarkeit auf, was sie gerade in der Automobilserienlackierung wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

## 20 Beispiele und Vergleichsversuche

### Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Adduktes (B2)

25

- In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 429 Gewichtsteile Methylethylketon, 182 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon und 210 Gewichtsteile Diethanolamin bei 20 Grad Celsius vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden
- 30 während eineinhalb Stunden 42 Gewichtsteile 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-

(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) zugetropft, so daß die Reaktionstemperatur 40 Grad Celsius nicht überschritt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde so lange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Danach wurde sie mit 200 ppm Hydrochinon  
5 stabilisiert. Der Feststoffgehalt der Reaktionsmischung lag bei 50 Gew.-%.

### Beispiel 1

#### Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyurethans (B)

10

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 664,4 Gewichtsteile eines linearen Polyesterpolyols (hergestellt aus dimerisierter Fettsäure (Pripol®1013), Isophthalsäure und Hexan-1,6-diol) mit einer Hydroxylzahl von 80 und einem  
15 zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.400 Dalton und 89,4 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure in 342 Gewichtsteilen Methylethylketon und 52 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Zu der resultierenden Lösung wurden bei 45 Grad Celsius 296,2 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat hinzugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionsmischung  
20 unter Rühren langsam auf 80 Grad Celsius erwärmt. Es wurde bei dieser Temperatur weiter gerührt, bis der Isocyanatgehalt 1,2 Gew.-% betrug und konstant war. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 70 Grad Celsius abgekühlt, und es wurden 248 Gewichtsteile des Adduktes (B2) gemäß Herstellbeispiel 1 hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde so  
25 lange bei 70 Grad Celsius gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das resultierende gelöste Polyurethan (B) wurde mit 142 Gewichtsteilen Methoxypropanol und 57 Gewichtsteilen Triethylamin versetzt. 30 Minuten nach der Aminzugabe wurde die Temperatur der Lösung auf 60 Grad Celsius gesenkt, wonach während 30 Minuten 1.791 Gewichtsteile deionisiertes  
30 Wasser unter Rühren hinzugegeben wurden. Aus der resultierenden Dispersion

wurde das Methylethylketon bei 60 Grad Celsius unter Vakuum abdestilliert. Hiernach wurden eventuelle Lösemittel- und Wasserverluste ausgeglichen. Die so erhaltene Dispersion des erfindungsgemäßen Polyurethans (B) wies einen Feststoffgehalt von 35,1 Gew.-% (eine Stunde bei 130 Grad Celsius) und einen  
5 pH-Wert 7,3 auf.

## Beispiel 2

### Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen 10 Ppropfmischpolymerisats 1

1.495,7 Gewichtsteile der Polyurethandispersion (B) gemäß Beispiel 1 wurden mit 851,6 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser verdünnt und auf 85 Grad Celsius erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde der Dispersion unter Rühren ein Gemisch  
15 aus 150,2 Gewichtsteilen Styrol, 150,2 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 112,4 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 112,4 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat während 3,5 Stunden gleichmäßig zugegeben. Mit Beginn der Zugabe der Monomerenmischung wurde eine Lösung von 7,9 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 115,5 Gewichtsteilen Methoxypropanol innerhalb  
20 von vier Stunden zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde bei 85 Grad Celsius so lange weiter gerührt, bis alle Monomeren abreagiert waren. Die resultierende Primärdispersion des Ppropfmischpolymerisats 1 wies eine sehr gute Lagerstabilität auf. Ihr Feststoffgehalt lag bei 34,9 Gew.-% (eine Stunde bei 130 Grad Celsius) und ihr pH-Wert bei 7,3.

25

### Vergleichsversuch V1

### Die Herstellung eines bekannten Ethenylarylengruppen enthaltenden Polyurethans

30

- Ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester wurde gemäß der in der Patentschrift EP-A-0 608 021, Seite 6, Zeilen 22 bis 37 (intermediate A) hergestellt. Hierzu wurde in einem geeigneten Reaktionsgefäß ein Gemisch aus 236 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diol, 208 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 616 Gewichtsteilen
- 5 Hexahydrophthalsäureanhydrid und 6 Gewichtsteilen Benzyltriphenylphosphoniumchlorid vorgelegt und unter Stickstoff unter Rühren auf 120 Grad Celsius erhitzt. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung auf 140 Grad Celsius erhitzt. Hiernach wurden während zwei Stunden 1.000 Gewichtsteile des Glycidylesters von 1,1-Dimethyl-1-
- 10 heptancarbonsäure (Cardura® E-10 der Firma Shell) zudosiert. Nach vier Stunden wies die Reaktionsmischung eine Säurezahl von 8,5 mg KOH/g auf. Es wurden noch einmal 80 Gewichtsteile Cardura® E-10 hinzugegeben. Nach weiteren zwei Stunden lag die Säurezahl der Reaktionsmischung unter 1 mg KOH/g.
- 15 Nach der auf Seite 7, Zeilen 1 bis 27 (Example I), der Patentschrift EP-A-0 608 021 angegebenen Vorschrift wurden 261,6 Gewichtsteile des vorstehend beschriebenen Polyesters, 55 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon und 0,1 Gewichtsteile Dibutylzinndiacetat vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden während einer Stunde bei 90 Grad Celsius 72,1 Gewichtsteile
- 20 Isophorondiisocyanat zudosiert. Nach zwei Stunden bei 90 Grad Celsius wurde die Reaktionsmischung auf 100 Grad Celsius erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 16,3 Gewichtsteile TMI® während 15 Minuten hinzudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei hundert Grad Celsius gehalten.
- 25
- Hiernach wurde die Reaktionsmischung auf 130 Grad Celsius erhitzt, und es wurde bei dieser Temperatur unter Rühren und unter Stickstoff während einer Stunde eine Mischung aus 38,2 Gewichtsteilen Styrol, 9,2 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 33,1 Gewichtsteilen Acrylsäure, 66 Gewichtsteilen Cardura®
- 30 E-10, 2,7 Gewichtsteilen Dicumylperoxid, 0,8 Gewichtsteilen 3-

Mercaptopropionsäure und 51,9 Gewichtsteilen 2-Butoxyethanol hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden bei 115 Grad Celsius 18,1 Gewichtsteile Dimethylethanolamin zudosiert. Nach dem Abkühlen auf 90 Grad Celsius  
5 wurden 782 Gewichtsteile deionisiertes Wasser unter Rühren während drei Stunden tropfenweise zudosiert, wodurch eine Sekundärdispersion mit einem Feststoffgehalt von 35,8 Gew.-% resultierte.

### Beispiel 2 und Vergleichsversuche V2 und V3

10

**Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Wasserbasislacks (Beispiel 1) und nicht erfindungsgemäßer Wasserbasislacke (Vergleichsversuche V2 und V3)**

Für das erfindungsgemäße Beispiel 2 wurden in einem Mischgefäß wurden 9,5  
15 Gewichtsteile deionisiertes Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 10,5 Gewichtsteile einer wäßrigen Acrylatdispersion [Komponente (i) gemäß der Patentschrift DE-A-197 36 535; Acronal® 290 D der Firma BASF Aktiengesellschaft], 13,5 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Primärdispersion gemäß Beispiel 1, 10,4 Gewichtsteile des Verdickungsmittels 1 (Paste eines  
20 synthetischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikats der Firma Laporte, 3%ig in Wasser), 8,0 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 0,28 Gewichtsteile einer 15 %igen wäßrigen Ammoniaklösung und 18,0 Gewichtsteile des Verdickungsmittels 2 (3%ige wäßrige Lösung eines Polyacrylsäureverdickers der Firma Allied Colloids) zugegeben.

25

Anschließend wurden unter Rühren 4,2 Gewichtsteile einer Pigmentpaste mit einem Rußgehalt von 10 Gew.-% und einem Gehalt an der acrylierten Polyurethandispersion gemäß dem Beispiel D der Patentschrift DE-A-44 37 535 von 60 Gew.-%, 10,2 Gewichtsteile einer Füllstoffpaste mit einem Aerosilgehalt  
30 von 10 Gew.-% und einem Gehalt an der acrylierten Polyurethandispersion gemäß

dem Beispiel D der Patentschrift DE-A-44 37 535 von 50 Gew.-%, 2,0 Gewichtsteile Butylglykol und 3,5 Gewichtsteile eines mit Methanol und Butanol veretherten Melaminharzes der Firma CYTEC hinzugefügt.

- 5 In einem separaten Mischgefäß wurde eine Mischung aus 0,4 Gewichtsteilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze (Alu-Stapa Hydrolux® der Firma Eckart, Al-Gehalt 65 Gew.-%) und 0,6 Gewichtsteilen Butylglykol verrührt. Anschließend wurde diese Mischung der anderen Mischung unter starkem Rühren portionsweise hinzugefügt.

10

In einem weiteren separaten Mischer wurden 1,3 Gewichtsteile eines Perlglanzpigments (Iriodin® 9103 Sterling Silber WR der Firma Merck) und 2,3 Gewichtsteile Butylglykol gemischt. Anschließend wurde diese Mischung der vorstehend beschriebenen unter starkem Rühren portionsweise hinzugegeben.

15

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks gemäß Beispiel 2.

- Für den Vergleichsversuch V2 wurde das Beispiel 2 wiederholt, nur daß anstelle  
20 der erfindungsgemäßen Primärdispersion gemäß Beispiel 1 die wäßrige Polyurethanharzdispersion gemäß Beispiel 1 der Patentschrift DE-A-43 39 870 [Komponente (ii)] verwendet wurde.

- Für den Vergleichsversuch V3 wurde das Beispiel 2 wiederholt, nur das anstelle  
25 der erfindungsgemäßen Primärdispersion gemäß Beispiel 1 die bekannte Sekundärdispersion gemäß dem Vergleichsversuch V1 verwendet wurde.

Die stoffliche Zusammensetzung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke V3 und V2 findet sich ebenfalls in der Tabelle 1.

30



**Tabelle 1: Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks (Beispiel 2) und der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke (Vergleichsversuch V2 und V3)**

	Bestandteile	Vergleichsversuche:		Beispiel: 2
		V2	V3	
10	Deionisiertes Wasser	9,5	9,5	9,5
	Komponente (i)	10,5	10,5	10,5
	Komponente (ii)	13,5	-	-
15	Sekundärdispersion V1	-	13,5	-
	Primärdispersion 1	-	-	13,5
	Verdickungsmittel 1	10,4	10,4	10,4
	Deionisiertes Wasser	8,0	8,0	8,0
	Ammoniaklösung	0,28	0,28	0,28
20	Verdickungsmittel 2	18,0	18,0	18,0
	Pigmentpaste	4,2	4,2	4,2
	Füllstoffpaste	10,2	10,2	10,2
	Butylglykol	2,0	2,0	2,0
	Melaminharz	3,5	3,5	3,5
25	Aluminiumpaste	0,4	0,4	0,4
	Butylglykol	0,6	0,6	0,6
	Iriodin 9103	1,3	1,3	1,3
	Butylglykol	2,3	2,3	2,3
30				

Die Viskosität der Wasserbasislacke der Tabelle 1 wurde mit deionisiertem Wasser auf 90 bis 95 mPas bei einer Scherrate von 1.000/s eingestellt.

5

### **Beispiel 3 und Vergleichsversuche V4 und V5**

**Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (Beispiel 3) und von nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen (Vergleichsversuche V4 und V5)**

10

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Beispiels 3 wurde der erfindungsgemäße Wasserbasislack des Beispiels 2 (vgl. Tabelle 1) verwendet.

15

Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V4 wurde der nicht erfindungsgemäße Wasserbasislack des Vergleichsversuchs V2 (vgl. Tabelle 1) verwendet.

20 Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V5 wurde der nicht erfindungsgemäße Wasserbasislack des Vergleichsversuchs V3 (vgl. Tabelle 1) verwendet.

#### A. Die Herstellung der Prüftafeln:

25 Für das Beispiel 3 und die Vergleichsversuche V4 und V5 wurden zunächst Prüftafeln hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotacklackierung beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Dünnschichtfüller (Ecoprime® 60 der Firma BASF Coatings AG; anthrazitfarben)

30 beschichtet, wonach die resultierende Füllerschicht während fünf Minuten bei 20

Grad Celsius und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80 Grad Celsius getrocknet wurde. Hiernach wies die Füllerschicht eine Trockenschichtdicke von 15µm auf.

- 5 Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20 Grad Celsius wurden die Wasserbasislacke der Tabelle 1 appliziert, während fünf Minuten bei 20 Grad Celsius und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80 Grad Celsius getrocknet, so daß die getrockneten Basislacksschichten eine Trockenschichtdicke von etwa 15µm  
10 aufwiesen.

- Nach dem erneuten Abkühlen der Prüftafeln auf 20 Grad Celsius wurden die Basislacksschichten mit einem Pulverslurry-Klarlack gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 96/32452 überschichtet. Die resultierende Pulverslurry-  
15 Klarlacksschichten wurden während 30 Minuten bei 20 Grad Celsius und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet, und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 55 Grad Celsius getrocknet. Die Trockenschichtdicke der resultierenden Klarlacksschichten lag bei 50 bis 60µm.

- 20 Nach der Applikation aller drei Schichten wurden sie gemeinsam während 30 Minuten bei 155 Grad Celsius eingebrannt, wodurch die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung des Beispiels 3 und die nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen der Vergleichsversuche V4 und V5 resultierten.

25 B. Die Herstellung von Reparaturlackierungen:

- Zur Simulation der Reparaturlackierung der gesamten Karosserie in der Linie (Serienreparatur) wurden die Prüftafeln gemäß dem Beispiel 3 und den Vergleichsversuche V4 und V5 mit einem Schleifpapier mit 1.200-Körnung angeschliffen und gemäß der vorstehend beschriebenen Vorschrift noch einmal  
30 mit der jeweils gleichen Mehrschichtlackierung beschichtet (Doppellackierung).

C. Die Bestimmung der Kochergrenze und Rißbildungsgrenze (mud cracking):

Nach der in dem vorstehenden Abschnitt A. angegebenen Vorschrift wurden  
5 Mehrschichtlackierungen hergestellt, bei denen die Basislackierungen im Keil von  
3 bis 40µm aufgetragen wurden. Die Klarlackierungen wiesen eine Schichtdicke  
von 55 bis 57µm auf. Die Rißbildungsgrenze und die Kochergrenze geben die  
Schichtdicke an, ab der Oberflächenstörungen (hier Rißbildung = mud cracking  
und Kocher) in der Klarlackierung auftreten. Die Rißbildungsgrenze und die  
10 Kochergrenze sind ein Maß für die Verträglichkeit des Wasserbasislacks mit dem  
Klarlack bzw. der Basislackierung mit der Klarlackierung: je höher die  
Rißbildungsgrenze oder die Kochergrenze, desto besser die Verträglichkeit. Die  
entsprechenden Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

15 D. Die Prüfung der Klarlackhaftung:

Die Prüfung der Klarlackhaftung wurde an unbelasteten Prüftafeln [vgl. den  
vorstehenden Abschnitt A. (Erstlackierung) und den vorstehenden Abschnitt B.  
(Reparaturlackierung)] nach drei Tagen Lagerung bei Raumtemperatur  
durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Mehrschichtlackierungen mit einem  
20 Messer oder einem spitzen Dorn bis auf die Stahloberfläche geritzt. Anschließend  
wurden die Ritze während einer Minute unter Hochdruck mit Wasser bestrahlt  
(Hochdruckreiniger der Firma Kärcher), wobei der Wasserdruck 230 bar, die  
Wassertemperatur 20 Grad Celsius und der Abstand der rotierenden Spritzdüse zu  
den Prüftafeln 6cm betrug. Die Beurteilung erfolgte visuell: zeigte die  
25 Mehrschichtlackierung keine Beschädigung, wurde sie mit „in Ordnung“ (i.o.)  
beurteilt. Fand eine Delamination statt, wurde dies mit „nicht in Ordnung“ (n.i.o.)  
beurteilt. Die Versuchsergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

E. Die Prüfung der Zwischenschichthaftung nach der Kugelschußprüfung:

A = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylenrest;

R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

X = zweibindiger organischer Rest.

3. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Arylenrest A substituiertes oder unsubstituiertes Phenylen, Naphthylen oder Biphenylylen bedeutet.

4. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Arylenrest A 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen, ist.

5. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R für ein Wasserstoffatom steht.

6. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der zweibindige organische Rest X einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandylrest bezeichnet.

7. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zweibindige organische Rest X einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandylrest bezeichnet.

8. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der zweibindige organische Rest X = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ist.

9. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethenylarylenmonoisocyanat I oder mindestens eines der Ethenylarylenmonoisocyanate I 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol ist.
10. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen, enthält.
11. Pfropfmischpolymerisat, enthaltend
- A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und
- B) ein hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht,
- oder
- B) einen hydrophoben Kern, der mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht, und
- A) eine hydrophile Schale aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a)
- herstellbar, indem man
- 1) mindestens ein Polyurethan (B) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in einem wäßrigen Medium dispergiert, wonach man

- 2) mindestens ein Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

5

12. Pfropfmischpolymerisat, enthaltend

- A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und

10

- B) eine hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht,

herstellbar indem man

15

- 1) mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Polyurethan (B) mit mindestens einer seitenständigen oder mindestens einer seitenständigen und mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe in einem wäßrigen Medium dispergiert, wonach man

20

- 2) mindestens ein hydrophobes Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

25

13. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 11 oder das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ethenylarylengruppe der allgemeinen Formel II verwendet wird:

30



5        worin die Variable A für einen substituierten oder unsubstituierten C<sub>6</sub>-  
C<sub>20</sub>-Arylenrest und die Variable R für ein Wasserstoffatom, ein  
Halogenatom, eine Nitrilgruppe, einen substituierten oder unsubstituierten  
Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-,  
Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest stehen.

10        14. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 11 oder 13 oder das  
Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 12 oder 13, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Arylenrest substituiertes oder unsubstituiertes  
Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen bedeutet.

15        15. Das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 11, 13 oder 14  
oder das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 12 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R für ein Wasserstoffatom steht.

20        16. Das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 11 oder 13 bis 15  
oder das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 12 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Arylenrest 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-  
Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen, ist.

25        17. Das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 11 oder 13 bis 16  
oder das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 12 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Ethenylarylengruppe über einen  
zweibindigen oder dreibindigen, mindestens eine Urethan- und/oder  
Harnstoffgruppe enthaltenden verknüpfenden Rest -III mit der  
Polyurethanhauptkette verbunden ist.



18. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der verknüpfenden Rest III mindestens eine der zweibindigen oder dreibindigen Gruppen der allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc enthält

5        -X-NH-C(O)-O-    (IIIa),

         -X-NH-C(O)-NH- (IIIb) oder

         -X-NH-C(O)-N< (IIIc),

10

worin X einen zweibindigen organischen Rest bezeichnet.

19. Das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 11 oder 13 bis 18 oder das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Schale (A) oder (B) Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen enthält.

15

20. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Säurezahl der Schale zu Säurezahl des Kerns  $> 1$ , insbesondere  $> 10$  ist.

20

21. Das Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polyurethan (B) herstellbar ist, indem man

25

1)        mindestens ein Oligomer oder Polymer, das

-        mindestens eine hydrophile funktionelle Gruppe und

- mindestens zwei Hydroxylgruppen oder mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxylgruppe oder mindestens eine Aminogruppe

5 enthält, mit mindestens einem Ethylenarylenmonoisocyanat umgesetzt.

22. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei den Oligomeren und Polymeren um Polyester oder  
10 Polyurethane handelt.
23. Die Verwendung der Polyurethane (B) gemäß einem der Ansprüche 1 bis  
10, der Pfropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 11 oder 13  
bis 20 und/oder der Pfropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche  
15 12 bis 22 und für die Herstellung von Dichtungsmassen, Klebstoffen und  
Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken.
24. Dichtungsmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe, dadurch  
gekennzeichnet, daß sie mindestens eines der Polyurethane (B) gemäß  
20 einem der Ansprüche 1 bis 10, eines der Pfropfmischpolymerisate gemäß  
einem der Ansprüche 11 oder 13 bis 20 und/oder eines der  
Pfropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 12 bis 22  
enthalten.
- 25 25. Verwendung der Dichtungsmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe  
gemäß Anspruch 27, für die Herstellung von Dichtungen, Klebschichten  
und dekorativen und/oder schützenden Beschichtungen, insbesondere  
Lackierungen.
- 30 26. Dichtungen, herstellbar aus Dichtungsmassen gemäß Anspruchs 25.

27. Klebschichten, herstellbar aus Klebstoffen gemäß Anspruch 25.
28. Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, herstellbar aus  
5 Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken, gemäß Anspruch 25.
29. Substrate, welche mindestens eine Dichtung gemäß Anspruch 26,  
mindestens eine Klebschicht gemäß Anspruch 27 und/oder mindestens  
eine Beschichtung, insbesondere Lackierung, gemäß Anspruch 28  
10 aufweisen.
30. Substrate nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um  
Formteile, Folien und Fasern, insbesondere aus Kunststoff,  
Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile, inklusive  
15 elektrotechnische Bauteile, Coils und Emballagen, oder um Möbel handelt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

BEST AVAILABLE COPY

International Application No

PCT/EP 00/09757

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/67 C08G18/08 C08F290/06 C09D175/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T.J.CHEN: "Preparation and polymerization of new dual active functional monomers" POLYM. MATER. SCI. ENG., vol. 57, 1987, pages 565-9, XP000926156 page 566	1-4,6-9
A	---	11-18
A	US 5 093 412 A (DAVIS JOHN E ET AL) 3 March 1992 (1992-03-03) claims 1-3 --- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2001

Date of mailing of the international search report

28/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

**BEST AVAILABLE COPY**

International Application No  
PCT/EP 00/09757

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online!            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            stn, CAPLUS AN 1996:111618,            XP002159435            abstract: CRN 2094-99-7            abstract            &amp; JP 07 292046 A            7 November 1995 (1995-11-07)</p>	<p>1-9,            23-25</p>
A	<p>EP 0 510 533 A (DOW CHEMICAL CO)            28 October 1992 (1992-10-28)            claims 1,13; example 1</p>	<p>1-9</p>
A	<p>EP 0 472 081 A (HOECHST AG)            26 February 1992 (1992-02-26)            claims 1,4,12,13</p>	<p>1-10,            21-25</p>